

發光二極體激發之 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 化合物螢光粉介紹

An Introduction of $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ Phosphors for Light Emitting Diodes

劉如熹、劉宇桓

Ru-Shi Liu, Yu-Huan Liu

1996 年日本日亞化學公司以藍光晶片搭配黃色釷鋁石榴石型螢光粉而發展白光發光二極體，開啟發光二極體邁入照明市場之序幕。雖此法製造白光發光之效率佳，然其光色色溫高、演色性差，且有氧化物螢光材料於高溫下熱衰竭等缺點。本文提出以氧氮化合物為主體結構之螢光粉 ($\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$)。此氧氮化合物因具較純氧化物強之共價性，故於高溫穩定性較佳，並利用光激發光光譜儀 (photoluminescence, PL) 分析螢光粉之激發光譜與放射光譜特性。

The first white LED, commercialized in 1996, is composed of a blue LED and a yellow phosphor layer, namely, yttrium aluminum garnet (YAG). The color rendering index (Ra) of the YAG-based LED is about 80, which is enough for general illumination. However, it is not suitable for certain medical applications and architectural lighting purposes due to the poor performance of red component in the spectra. Moreover, the YAG phosphor has the disadvantage of thermal quenching at high temperature. In this study, we concentrate on $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ phosphors among the oxynitride compounds, which are nontoxic and stable under high temperature. Besides, photoluminescence (PL) and the CIE chromaticity coordinates were obtained to show emission properties.

一、前言

發光二極體 (light emitting diode, LED) 乃由半導體材料所製成之發光元件，元件具兩個電極端子，於端子間施加電壓，通入極小之電流，經由電子電洞之結合，可將剩餘能量以光之形式激發釋出。不同之半導體基材因而引發不同波長之發光二極體，自 1960 年代利用化合物半導體材料 GaAsP

研製生產出第一顆實用之紅光發光二極體後，其後隨金屬有機化學氣相沉積法 (metal organic chemical vapor deposition; MOCVD) 技術逐漸成熟，於 1991 年美國 HP 公司與日本東芝研發以 AlGaInP 為基材之綠光發光二極體。直至 1993 年日本日亞 (Nichia) 化學公司才發展出氮化鎵 (GaN) 發光二極體，突破藍光發光二極體相關技術瓶頸，如此三種光色之發光二極體具足，而達全彩化目標⁽¹⁾。

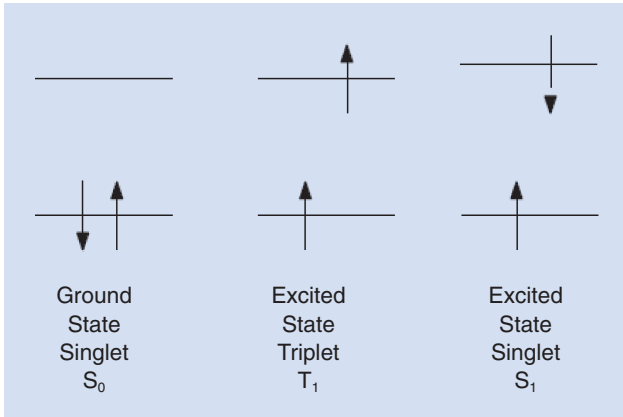


圖 1. 電子能態表示。 S_0 為逆磁，不受磁場影響； T_1 為順磁故受磁場影響；因違反 Laporte 定律故無 T_0 之基態；且根據 Hund's rule S_1 之能量態稍大於 T_1 能量態。

而於 1996 年又推出以藍光 LED 激發鈰摻雜之鈮鋁石榴石 (cerium doped yttrium aluminum garnet; YAG) 螢光粉產生黃色螢光，此黃色螢光進而與藍光混合產生第一顆白光發光二極體 (white light emitting diodes, WLEDs)，因此發光二極體成為照明界所矚目的新興光源。

二、固態螢光材料⁽²⁾

目前白光發光二極體之製造已趨於成熟，然現今之問題為多項專利握於各 LED 大廠中，發展新型且具高效率之螢光粉為各家爭奪目標，螢光粉為固態無機材料，依其可被激發之波段與放光光色而應用於各系照明設備與顯示系統中。其發光原理為接受一能量之刺激，造成其內之發光中心電子躍遷至激發態，並進而以電磁波方式回至基態，此過程產生發光。本節將介紹影響螢光粉發光特性之基本原理與現象，並說明電子之能量轉移過程等特性。

1. 螢光與磷光⁽²⁾

螢光與磷光皆屬發射光譜，分子於基態 (ground state) 時，藉由光子被激發而躍遷至較高能階之激發態 (excited state)。每個電子能階 (electronic states) 可再被細分為數個振動能階 (vibrational levels)。藉由光子吸收使電子由基態躍遷至激發

態，再回至基態時，其遵守選擇率 (selection rule)，乃因電子能量轉移，其電子自旋態 (electron spin state) 不變 ($\Delta S = 0$)，即電子躍遷由激發態之單重態 (singlet) 回至基態之單重態，其所釋放之光稱為螢光 (fluorescence)。其半生期約 $10^{-8} - 10^{-6}$ 秒。而磷光 (phosphorescence) 乃為電子躍遷由激發態之三重態 (triplet)，涉及系統間跨越 (intersystem crossing) 躍遷回至基態之單重態 ($\Delta S = 1$)，不遵守選擇率，輻射衰減期較長，約 $10^{-3} - 1$ 秒，如圖 1 所示。

2. 發光機制⁽³⁾

圖 2 表示光照射發光分子之部分能階圖，較粗之水平線代表電子能階，較細則為振動能階。圖中 S_0 、 S_1 、 S_2 與 T_1 分別代表基態之單重態、第一激發態單重態、第二激發態單重態與最低電子激發三重態。當分子吸收適當之輻射能，其由基態 (S_0) 躍遷至某一激發之電子能階 S_2 (或 S_1) 之振動能階，此一過程稱為激發 (excitation)，歷時約 $10^{-14} - 10^{-15}$ 秒。其後由第二激發態 (S_2) 之電子經內轉換 (internal conversion) 回至第一激發態 (S_1) 電子能階，再由此返回基態 (S_0)，稱為螢光。

其被激發至第一激發態可先經由振動鬆弛 (vibrational relaxation) 回至振動量子數為 0 之第一激發態，再以輻射方式放出螢光。若單重態 (S_1) 振動能階與三重態 (T_1) 振動能階重疊，則某些激發態

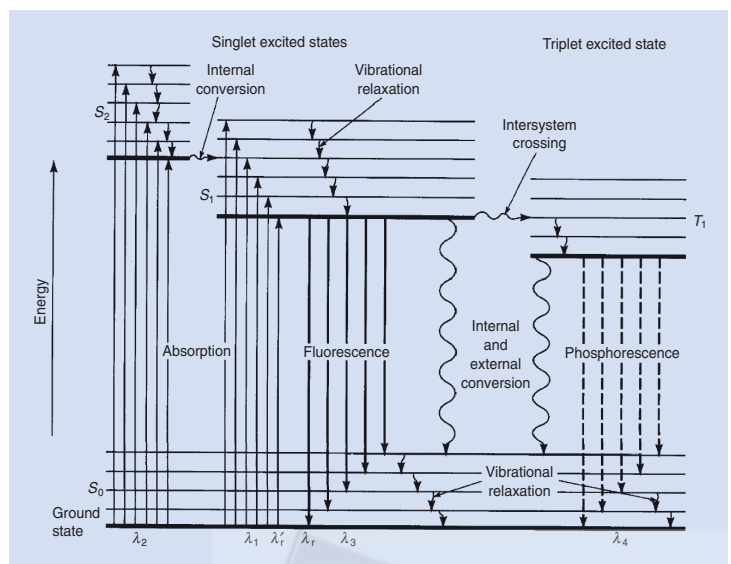


圖 2. 物質吸光與放光過程電子轉移路徑。

單重態分子將藉系統間跨越而轉移至激發三重態，再於此返回基態 (S_0)，因而構成磷光發射。故螢光之產生乃與許多去活化 (deactivation) 步驟相競爭。去活化步驟多為非輻射躍遷 (nonradiation transition)，其能量多轉換成熱能而散失。

3. 固體螢光材料之組成^(4,5)

無機螢光體主要由主體晶格 (host lattice，簡稱 H) 和活化劑 (activator，簡稱 A) 兩者所構成。其化學式一般以 H:A 表示。活化劑因取代主體晶格中特定離子位置，稱為摻雜劑 (dopant)，其特性如下。

對某特定之化合物起活化作用，使原不發光或很微弱之發光材料發光，其乃發光中心之主要組成部分，受外來能量激發後，並將能量傳遞予其他未受激發之活化劑，因而產生可見光。且當活化劑之濃度已達或超過一定值後，其發光效率並不再提升，反而下降，此現象稱為濃度猝滅 (concentration quenching)，此乃因活化劑濃度過高，能量於活化劑間傳遞機率超過發射機率，導致激發能量重複於活化子間傳遞。

依活化劑與主體晶格相互作用強弱，可區分為兩類。其中一類，因電子屏蔽效應 (screening) 造成其與主體晶格相互作用微弱，如具 $4f$ 價軌域之稀土元素。另一類則與主體晶格相互作用較強，如過渡金屬或含 S^2 之離子。

4. 活化劑之選擇

活化劑多為具 $d^{10}s^2$ 電子組態、半填滿之過渡金屬離子或稀土離子，而半填滿之過渡金屬已被證實不具強吸收，但當其被激發後可放強光。且此具半滿軌域之活化劑不可單獨存於主體晶格中，多須搭配一增感劑。

依據 Vegard 定律，活化劑乃取代主體晶之特定陽離子位置，故活化劑與主體晶格被取代之陽離子半徑大小須相似 (變化差異於 15% 以內)，若兩者離子半徑差異過大，則易造成晶格中殘留應力 (residual stress)，使得晶格扭曲，因而降低活化劑於主體晶格之溶解度而降低發光強度。此外，活化劑離子價數需與所取代之陽離子價數相近或相同，

才不致因電荷補償 (charge-compensation) 問題而無法取代。

5. 稀土元素發光機制

稀土離子之發光特性主要取決於稀土離子 $4f$ 殼層電子之性質。稀土離子之電子躍遷主要具備以下兩種形式：(1) $f-f$ 躍遷，(2) $f-d$ 躍遷。多數三價鏷系離子為發生於內層之 $4f-4f$ 能級躍遷，根據選擇律，此種 $\Delta l = 0$ 之電偶極躍遷原屬禁戒 (forbidden)，但因 $4f$ 組態與反對稱之組態 g 或 d 發生混合，使原屬禁戒之 $f-f$ 躍遷成為允許 (allowed)，且 $4f$ 殼層上之電子受外殼層 $5s^2 4p^6$ 之遮罩，故其 $f-f$ 能階躍遷特徵如下：

- (1) 發射光譜呈線性、譜線強度較弱。
- (2) 主體晶格 (host) 對發射波長影響不顯著。
- (3) 濃度與溫度淬變小，即使於 $400-500^\circ\text{C}$ 仍可發光。
- (4) 螢光壽命較長。

而三價 Ce、Pr、Tb 與二價 Eu、Yb、Sm、Tm、Dy、Nd 等離子具 $f-d$ 躍遷。以 Eu^{2+} 為例，其 $4f$ 至 $5d$ 之躍遷，一般亦可以組態 $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ 之組態改變表示。依據選擇率此 $f-d$ 躍遷之 $\Delta l = 1$ 為允許躍遷，其能階躍遷之主要特徵為：

- (1) 一般表現為寬譜帶之吸收與放射光譜，強度較強。
- (2) 主體晶格對發光光譜影響較大，相同之二價稀土離子於不同主體晶格其發射光譜可由紫外光至紅外光波段。
- (3) 螢光壽命較三價短。
- (4) 溫度對發射光譜影響較大。

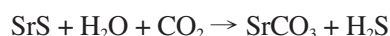
6. 發光二極體用之螢光材料演進

白光 LED 多見以藍光晶片搭配 YAG 黃色螢光粉之製備，乃因其為目前所有技術中最為容易，且無論於價格成本、壽命、亮度及可靠度等，皆具優勢性，然而此項專利為日亞化學所有。

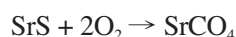
目前白光 LED 具相當多比例應用於 LCD 之背光光源上，光源之選擇多以高演色性為目標。然而 YAG 製得之白光多為冷白光，較不接近自然光，演色性 (Ra) 差，多低於 80，一般以摻雜 Gd 或 Ga



以調變其放光波長，所調配之暖白光其於紅光波段強度依然不佳，演色性無法有效提升，且當其摻雜鈾之量過多，其強度並隨之遞減，光色調變有限。GELcore 公司提出以藍光 LED 激發紅、綠兩種螢光粉以獲得高演色性之白光，然其以硫化物為基礎之螢光材料，因硫離子之電荷密度較高，使其呈現較強之鹼性，故極易與親電性 (electrophilic) 試劑如 H^+ 與 CO_2 反應，故於含水或氧氣環境中即不穩定。如以 SrS 為例進行水解破壞反應：



氧化分解反應：



於空氣與水氣中將產生脫硫反應，故對於 LED 之壽命、發光效率與可靠度皆具影響⁽⁶⁾。

最近 Toyoda Gosei 公司則提出以 $(Ba, Sr)_2SiO_4:Eu$ 取代 YAG，雖其發光亮度可與 YAG 媲美。然 LED 之製備中，散熱一直為其主要問題，而 YAG 與此矽化合物皆屬氧化物材料，於高溫強度時易發生淬變，致使產生色差。

故近年來則以發展氮化物螢光材料為目標，利用氮化物高共價性，晶體結構較為剛硬 (rigid)，熱穩定性質較佳，量子轉換率於高溫時依舊維持一定效率、電子雲膨脹效應、晶格場能階分裂較大使光譜較紅位移。以下就 $SrSi_2N_2O_2:Yb$ ，結合氧化物及氮化物特性之氧氮化合物螢光材料其光譜分析及其使用之光激發光譜儀作一介紹。

三、光激發光譜儀^(7,8)

光激發螢光 (photoluminescence, PL) 光譜為一有力又無破壞性之技術，用於檢測發光材料之光特性。本文採用 FluoroMax-3 測量螢光材料之激發光譜 (excitation spectra) 與放射光譜 (emission spectra)。利用氙弧燈提供一寬波段之激發光源，為得高解析之螢光量測數據，入射光源須維持一特定之波長，藉由單光器 (monochromater) 之狹縫

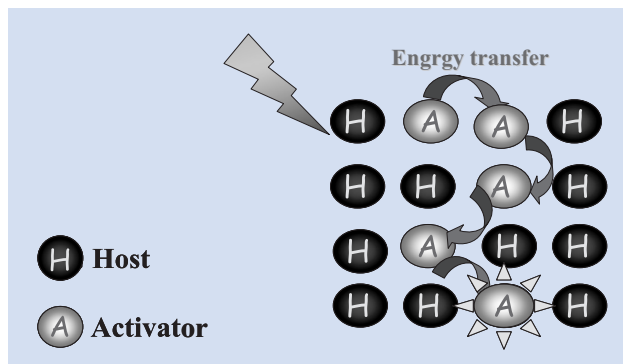


圖 3. 活化劑於主體晶格能量轉移示意圖。

(slit) 將光源出射光分成特定波長之入射光，入射光之能量被螢光粉體吸收後，螢光粉體將發射另一特定波長之光段，其被單光器所接收，如同激發光之單光器，只允許某一狹窄之波段通過。再利用光電倍增管 (photomultiplier tube, PMT) 收集光並測量其螢光強度，並以 DataMax 軟體分析光譜資料。如圖 5。

1. PL 實驗儀器介紹

圖 6 為本文所使用之 FluoroMax-3 光譜儀各結構實際之配置，其包含七大主要部分，涵蓋：

- (1) Xenon 光源與其保護座
 - a) Xenon 光源電源裝置 (power supply)
 - b) Xenon 光源閃光 (flash lamp)
- (2) 入射光源單光器 (excitation monochromator)
- (3) 樣品放置槽 (sample compartment)
- (4) 發射光源單光器 (emission monochromator)
- (5) 偵測器 [signal detector (photomultiplier tube)]
- (6) 參考偵測器 [reference detector (photodiode and current-acquisition module)]
- (7) 儀器控制電子元件 (instrument control)

實驗之過程光源由圖中 1 部分發射，而將螢光粉體置於樣品槽內，並置於圖中 3 之樣品放置槽，圖中 7 為連接電腦控制，藉由控制圖中 2 與 4 之單光器分別進行激發光譜與放射光譜之實驗，由光電倍增管放大 (圖中 5) 而收集，其中激發光譜可由圖中 6 偵測 Xenon 光源之訊號並校正。圖 4 則為儀器之實際外觀。



圖 4. 光激發光譜儀 (FluoroMax-3) 儀器外觀。

四、 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 之特性分析

三價之稀土類元素於螢光材料中一般作為活化中心，由於 $4f^n$ 之價層電子被 $5s^25p^6$ 所遮蔽，被激發後產生 $4f-4f$ 躍遷而形成窄帶光譜。然而仍有一些可產生寬譜帶光譜之三價稀土類元素，如前述之 Ce^{3+} ，其電子組態為 $[\text{Xe}]4f^1$ ，可激發至 $5d$ 軌域產生 $f-d$ 能階躍遷而形成寬譜帶。

二價之稀土元素除了 Eu^{2+} 之外， Yb^{2+} 由於 $4f$ 價殼層皆被填滿，故為 $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ 之能態改變，其不受 $4f-4f$ 躍遷而影響其發光性質。 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}^{2+}$ 最早則為 Jüstel 於 2006 年之國際螢光全球會議中提出⁽⁹⁾，但目前尚未有介紹其光譜性質之文獻，且除 2005 年 Xie 等人提出 $\alpha\text{-SiAlON}:\text{Yb}^{2+}$ 之外⁽¹⁰⁾，甚少氮化合物之文獻研究 Yb^{2+} 之螢光性質。而氮化合物因其配位共價性質，其放光波長約為 550–610 nm，其餘則多見 Yb^{2+} 研究於鹼土鹵化物、氟化物^(11,12)、硫化物及 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ 等磷酸化合物螢光粉⁽¹³⁾，其放光波長約為 360–450 nm。本文即針對 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}^{2+}$ 做詳細之分析。

1. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 之激發躍遷

圖 7 為 $\text{Sr}_{0.96}\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}_{0.04}^{2+}$ 之激發光譜，於 252、274、282、300、338、388 與 454 nm 具數個激發峰，Xie 等人⁽¹⁰⁾ 研究其成因乃為 Yb^{2+} 之 $5d$ 軌域晶格場能階分裂所引起。而與 $4f^{14}$ 之激態能階相

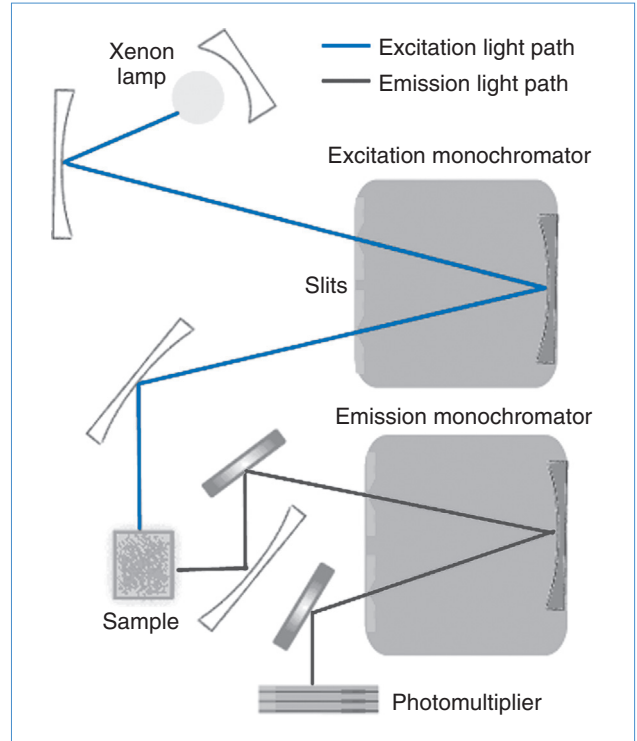


圖 5. 螢光體光譜量測過程。

較，被激發之 $5d$ 電子軌域未被配位場所遮蔽，故可於激發態時形成分裂能階，並與主體晶格之振動能態產生耦合作用。而配位基之對稱性決定分裂層之個數，配位場之強度決定於能階分裂之程度。此外， $5d$ 軌域可被晶格場分裂成 t_2 與 e ，若為八面體 (octahedral) 之配位， t_2 軌域則為最低能量層，然於四面體 (tetrahedral) 或立方體 (cubic) e 軌域則為最低。

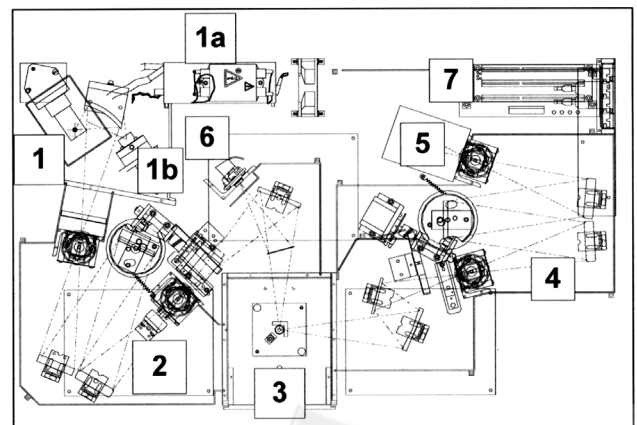


圖 6. 光激發光譜儀構造。

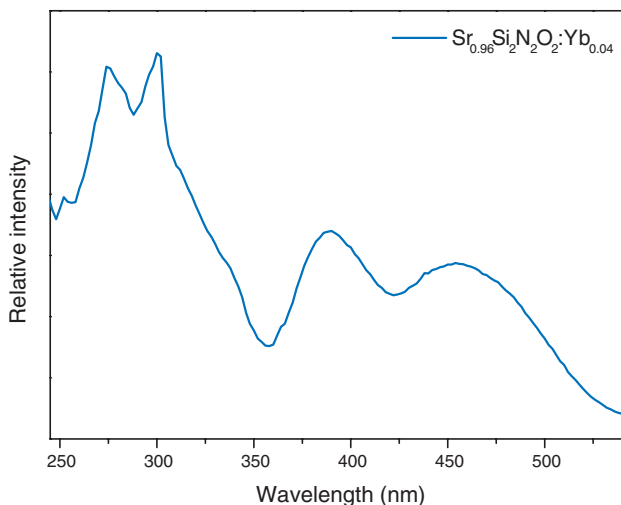


圖 7. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 螢光材料之激發光譜圖。

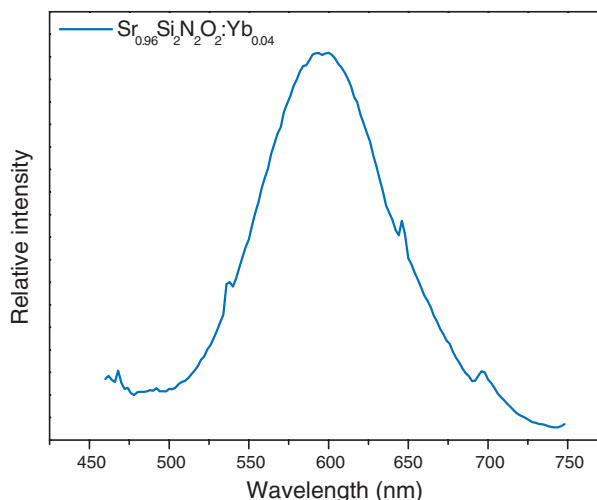


圖 8. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 螢光材料之放光光譜圖。

Yb^{3+} 其 $4f^{13}$ 殼層可形成自旋-軌域耦合產生 ${}^2F_{7/2}$ 與 ${}^2F_{5/2}$ 之能階。依據 Lon 等人⁽¹⁴⁾ 對 Yb^{2+} 之激發特性分析與 Xie 等人⁽¹⁰⁾ 所提出之研究，可推論於本文中最低能量峰 $22,026 \text{ cm}^{-1}$ (445 nm) 乃為 $5d(t_2)4f^{13}({}^2F_{7/2})$ ； $33,333 \text{ cm}^{-1}$ (300 nm) 為 $5d(t_2)4f^{13}({}^2F_{5/2})$ ，其能量差約為 $11,307 \text{ cm}^{-1}$ ，接近 ${}^2F_{7/2}$ 與 ${}^2F_{5/2}$ 之理論能階差 (約 $10,000 \text{ cm}^{-1}$)⁽¹⁵⁾。同樣於 $25,773 \text{ cm}^{-1}$ (388 nm) 與 $36,496 \text{ cm}^{-1}$ (274 nm) 則分別為 $5d(t_2)4f^{13}({}^2F_{7/2})$ 與 $5d(t_2)4f^{13}({}^2F_{5/2})$ ，其能量差約為 $10,723 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx {}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$)。此外，其激發光譜之肩峰 (shoulder) 於 $29,586 \text{ cm}^{-1}$ (338 nm) 與 $39,683 \text{ cm}^{-1}$ (252 nm) 則分別為 $5d(e)4f^{13}({}^2F_{7/2})$ 與 $5d(e)4f^{13}({}^2F_{5/2})$ ，其能量差約為 $10,097 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx {}^2F_{7/2} - {}^2F_{5/2}$)。而 t_2 與 e 之能階差即為晶格場強度 ($\Delta = 10 Dq$)，約為 $7650 - 6350 \text{ cm}^{-1}$ 。並整理於表 1。

2. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}^{2+}$ 之放光機制

如圖 8 之放光圖譜為一寬譜帶之波峰，最大波長約為 596 nm，其乃為 Yb^{2+} 之 $4f^{13}5d \rightarrow 4f^{14}$ 允許能態改變所形成。然而改變激發波長，其放光光譜並無太大之改變，除放光強度之差異與放光波長有些微位移，故可推斷於此結構中 Yb^{2+} 僅為一種方式與配位基鍵結。且觀察其放光光譜，其於接近 450 nm 之波峰有逐漸升高之現象，此乃因與激發波峰重疊，由激發躍遷所引起，而較小之波峰可能由於 Yb^{2+} 於不同之激發態能階回至基態所引起⁽¹⁶⁾。

觀察 Yb^{2+} 作為 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 之活化中心，其光波長較長，乃接近於橘紅光，可能由於氮離子因其共價性較大，而引起電子雲膨脹效應與晶格場能階分裂較大，因而造成 $5d$ 能階分裂較大，故放出較長波長之螢光。且已知 $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}^{2+}$ 中，陽離子與 6 個氧原子及 1 個氮原子鍵結⁽¹⁷⁾，而氮原子之電負度為 3.04，比較氧原子之 3.50 與氟原子之 4.10，氮原子因電負度較低，故其離子性較弱，即共價性較強，因而較氧化物與氟化物電子雲膨脹效應為大。

$\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}^{2+}$ 之放光機制解釋如下：當光激發 Yb^{2+} 之基態能階，使其產生激發躍遷至 $4f^{13}5d$ 軌域之各個多重能階，產生直接激發 (direct excitation)，而激發能階有部分與主體晶格之傳導帶重疊。意即，當 Yb^{2+} 離子被激發至 $5d$ 軌域，被激發之電子將非定域化 (delocalize) 於傳導帶。而若由非直接激發 (indirect excitation) 激發主體晶格

表 1. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 螢光材料之光譜能階。

$4f^{13}$	$4f^{13}5d$ assignments		Crystal-field strength $\Delta = 10 Dq$
	t_{2g}	e_g	
${}^2F_{7/2}$	22,026	29,586	7,650
	25,773		
${}^2F_{5/2}$	33,333	39,683	6,350
	36,496		

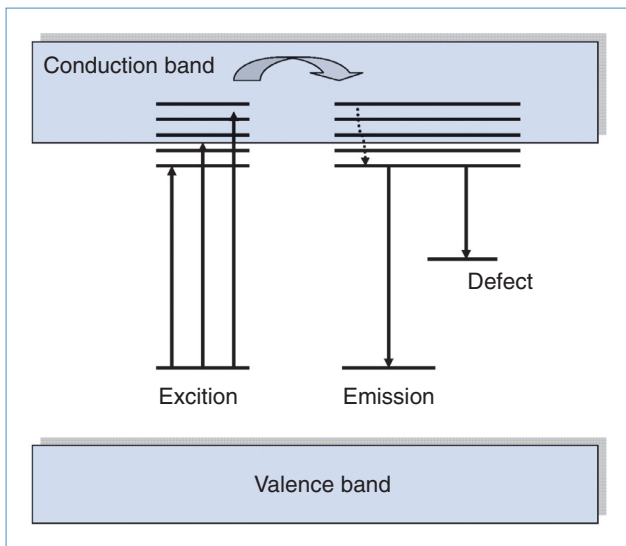


圖 9. $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 螢光材料之放光機制圖。

時，亦可將能量轉移至 Yb^{2+} 之激發態。隨即再經由 $5d$ 軌域中較高能階 (metastable state) 以非輻射放光振動緩解至較穩定 $5d$ 能階，再以放光形式回至基態，故可放出 596 nm 之橘紅光。然而某些能量將以放光形式與晶格中之缺陷 (defect) 形成之陷阱洞 (trapped hole) 結合，如圖 9 所示⁽¹⁰⁾。

五、結論

本文利用製備一系列同時適合藍光與紫外光發光二極體激發之螢光粉體， $\text{SrSi}_2\text{N}_2\text{O}_2:\text{Yb}$ 之光譜與放光機制中，由於 Yb 離子之基態因自旋-軌域耦合產生 $^2F_{7/2}$ 與 $^2F_{5/2}$ 之能階，並躍遷至 $5d$ 軌域之 t_2 與 e 分裂能階，故於激發光譜產生數個激發峰。且其為一放橘紅光之螢光粉末，乃因氮原子的電負度較低，即共價性較強，因而較氧化物與氟化物電子雲膨脹效應為大，故其放光往長波長位移。

參考文獻

1. 徐敘瑢, 發光學與發光材料, 化學工業出版社 (2004).
2. 鄧昌蔚, 科學教育月刊, 246, 32 (2002).

3. R. M. Clegg, X. F. Wang, and B. Herman, *Chemical Analysis Series*, **137**, 196.
4. T. Jüstel, H. Nikol, and C. R. Ronda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37**, 3084 (1998).
5. C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, and P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 7 (2003).
6. 劉如熹, 紀曉勝, 紫外光發光二極體用螢光粉介紹, 台北: 全華科技圖書公司 (2003).
7. K. D. Mielenz, *Optical Radiation Measurement Volume 3 Measurement of Photoluminescence*, New York: Academic Press Inc. (2004).
8. S. L. Issler and C.C. Torardi, *J. Alloys Compd.*, **229**, 54 (2003).
9. T. Jüstel, *Phosphor Global Summit*, PGS, San Diego, CA, March (2006).
10. R. J. Xie, H. Naoto, M. Mamoru, K. Uheda, T. Suehiro, X. Xu, and Y. Yamamoto and T. Sekiguchi, *J. Phys. Chem. B*, **190**, 9490 (2005).
11. S. Lizzo, A. Meijerink, G. J. Dirksen, and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **56**, 959 (1995).
12. S. Lizzo, A. Meijerink, G. J. Dirksen, and G. Blasse, *J. Lumin.*, **63**, 223 (1995).
13. S. Lizzo, E. P. Klein Nagelvoort, R. Erens, A. Meijerink, and G. Blasse, *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 963 (1997).
14. E. Loh, *Phys. Rev.*, **184**, 348 (1998).
15. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, and B. Dunn, *J. Opt. Soc. Am.*, **51**, 820 (1961).
16. Y. Q. Li, G. de With, and H. T. Hintzen, *J. Mater. Chem.*, **15**, 4492 (2005).
17. H. A. Hoppe, F. Stadler, O. Oeckler, and W. Schnick, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5540 (2004).

- 劉如熹先生為英國劍橋大學化學博士，現任國立台灣大學化學系教授。
- 劉宇桓先生為國立台灣大學化學碩士，現任友達光電股份有限公司工程師。
- Ru-Shi Liu received his Ph.D. in chemistry from the University of Cambridge, UK. He is currently a professor in the Department of Chemistry at National Taiwan University.
- Yu-Huan Liu received his M.S. in chemistry from National Taiwan University. He is currently an engineer in the AU Optronics Corp.